

メタクリル酸メチル-メタクリル酸系高分子乳化剤を用いた メタクリル酸メチルの乳化重合反応

加藤 敏*・野村 栄市**・片岡 裕一**

Kinetics of Emulsion Polymerization of Methyl Methacrylate Using Poly(Methyl Methacrylate-*co*-Methacrylic Acid) as Polymeric Emulsifier

KATO Satoshi, NOMURA Eiichi and KATAOKA Yuichi

Emulsion polymerization of methyl methacrylate was carried out at 50°C using poly(methyl methacrylate-*co*-methacrylic acid) as emulsifier and potassium persulfate as initiator. It was found that the number of polymer particles formed is proportional to the 0.43 power of the initial emulsifier concentration, proportional to the 0.57 power of the initial initiator concentration, and independent of the initial monomer concentration, respectively. The rate of polymerization was proportional to the 0.27 power of the initial emulsifier concentration, proportional to the 0.47 power of the initial initiator concentration, and independent of the initial monomer concentration, respectively. These relationships are very different from those observed in MMA emulsion polymerization using sodium dodecyl sulfate (SDS) emulsifier.

Keywords: *emulsion polymerization, polymeric emulsifier, methyl methacrylate, kinetics*

1 緒言

不飽和カルボン酸などを共重合した高分子電解質を乳化剤として用いた乳化重合が工業的に幅広く行われている。乳化重合における乳化剤は、生成ポリマー粒子数、粒子径、ラテックスの性質、安定性に大きく影響を与えるため、その役割を定量的に理解することは非常に重要である。一般に、ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)などの低分子量の乳化剤を用いた乳化重合反応における反応メカニズムや動力学的挙動はほぼ明らかにされており、ポリマー粒子は乳化剤ミセルから生成される[1]と理解されている。しかしながら、高分子乳化剤を用いた乳化重合の反応機構や動力学的な研究は殆ど報告されておらず、乳化重合反応における最適な高分子乳化剤の設計指針を確立することが期待されている。KATO[2]らはメタクリル酸メチル(MMA)-メタクリル酸(MAA)系高分子乳化剤が乳化剤ミセルと同等の粒子発生場となる疎水ドメインを形成し、スチレンの乳化重合は SDS を用いた場合とほぼ同じく重合速度および生成ポリマー粒子数が乳化剤濃度の0.6乗、開始剤濃度の0.4乗に比例し、モノマー濃度に依存しないことを報告している。

モノマーの親水性(疎水性)の変化は、高分子乳化剤との親和性などに大きく影響を及ぼし、重合速度や生成ポリマー粒子数を変化させることが予想される。そこで、代表的な親水性モノマーであり、MMA-MAA系高分子乳化剤の構成モノマーである MMA を高分子乳化剤として乳化重合を行い、各種操作因子が生成ポリマー粒子数や重合速度に及ぼす影響について研究した。

2 実験装置及び実験操作

2.1 実験装置

実験に用いた回分反応器は底面丸型円筒ガラス槽で、内径 $T=85\text{mm}$ のもので、攪拌にはステンレス製の傾斜付き4枚パドル製で、傾斜角度 45° 、直径 $D=50\text{mm}$ 、幅 $W=14\text{mm}$ のインペラーを用いた。また、パッフルは十分な攪拌が得られたために用いなかった。反応温度は $50\pm 0.5^\circ\text{C}$ であり、恒温槽とジャケット間をポンプにより温水を循環させる事によりコントロールした。雰囲気ガスには、市販の高純度窒素ガス($>99.995\%$)を用い、気化したモノマーが漏出しないようにコ

ンデンサーを設置した。また攪拌棒回転部と温度計差し込み口にはテフロンを使用して気密を確保した。

2.2 試薬

乳化重合に用いたメタクリル酸メチルモノマーは市販特級試薬を1kg 当たり亜硫酸水素ナトリウム飽和溶液1000cm³で3回に分けて洗浄して重合禁止剤を除去し、その後5wt%の水酸化ナトリウム及び20wt%の塩化ナトリウムを溶解させた水溶液1000 dm³で3回に分けて洗浄した。続いて蒸留水でアルカリが検出されなくなるまで洗浄した後、一昼夜-20°Cの冷蔵庫にて水分を氷結させ、その後、窒素雰囲気約15mmHgの減圧下で2回蒸留し、使用直前まで-20°Cの冷蔵庫で保存した。開始剤には、市販分析グレードの過硫酸カリウムをそのまま用いた。合成ポリマーの沈殿用のメタノールは市販の試薬をそのまま使用した。合成ポリマー沈殿用の塩酸は、市販の試薬をメタノールで希釈した。雰囲気ガスには市販の高純度窒素ガス(>99.995%)を用いた。重合実験等、全ての実験に使用した純水は蒸留水を milli-Q Labo 小型超純水製造装置で処理したものである。

MMA-MAA 系高分子乳化剤は連鎖移動剤にチオグリコール酸ドデシルを用いた MMA と MAA の半回分乳化重合法[2]により合成した。

2.3 メタクリル酸メチルの乳化重合の操作法

MMA の回分乳化重合反応にはガラス製攪拌槽型反応器を用いた。反応器にイオン交換水、モノマー、高分子乳化剤水溶液を、続いて一部残しておいたイオン交換水に開始剤を溶解させ、開始剤投入器に仕込む。次に反応器内の酸素及び、反応溶液中の溶存酸素を除去する為に、反応液を攪拌しながら反応器下部のサンプリングコックから窒素ガスを約30分吹き込んだ。さらに、開始剤投入器上部のコックよりアスピレーターで減圧しながら投入器下部のコックより窒素ガスを約20分間吹き込み開始剤水溶液中の溶存酸素を除去した。その後反応系の温度を、50±0.5°C に調整し、開始剤水溶液を反応系中に投入する事により重合を開始した。攪拌速度は200rpm に固定した。

2.4 重合率の測定

乳化重合の反応経過を知る為に重合率 X_M の測定を所定時間毎に行う必要がある。重合率を測定する為に、重合開始

から重合完了までの間に10点程度、反応器下部のサンプリングコックより反応溶液を採取し、重量法によって重合率を測定した。反応液をメタノールの入った三角フラスコに採取し、採取前後のフラスコの重量からサンプル重量を求めた。それに少量の希塩酸メタノール溶液を加え約50°C の恒温槽に浸しポリマーを沈殿させ、ガラスフィルターで濾過し、乾燥機内で十分に乾燥した後、ポリマー重量を測定した。このポリマー重量とサンプル重量の物質収支から誘導された式(1)を用いて時間毎の重合率 X_M を求めた。尚、このときの反応器内を完全混合とみなした。

$$X_M = \frac{W_p}{W_s \times \frac{W_M}{W_T}} \quad (1)$$

ここで、 W_p は乾燥後のポリマー質量[g]、 W_s はサンプルの質量[g]、 W_M は仕込みモノマー質量[g]、 W_T は全仕込み質量[g]である。

2.5 重合速度の計算

実験結果より時間 t に対して重合率 X_M をプロットし、得られた時間対重合率曲線の重合率30%付近の傾きから、重合速度 r_p [mol/cm³-water-s]を式(2)を用いて計算した。

$$r_p = \left(\frac{M_0}{M_M} \right) \frac{dX_M}{dt} \quad (2)$$

ここで、 X_M はモノマーの重合率[-]、 t は時間[s]、 M_0 は仕込みモノマー濃度[g/cm³-water]、 M_M はモノマー分子量[g/mol]である。

2.6 生成ポリマー粒子数の測定法

ポリマー粒子数の測定には透過型電子顕微鏡写真から求めた。サンプルの作成方法は、所定の時間毎に重合率測定用の試料を採取すると同時に、反応溶液を1〜2滴サンプル瓶に取り純水で希釈して、コロジオン膜の上に炭素蒸着を行った透過型電子顕微鏡用メッシュ(Cu200-A)にスプレーし、乾燥後白金バナジウムを蒸着した後使用した。上記の方法で作成したサンプルを透過型電子顕微鏡により写真を撮影し、ポリマー粒子の粒径を測定して、式(3)で示される体積平均粒子径 d_p を求めた。さらに、式(4)より水1cm³あたりのポリマー粒子数 N_T [particles/cm³-water]を求めた。

$$\overline{d_v}^3 = \frac{\sum n_i d_{pi}^3}{\sum n_i} \quad (3)$$

$$N_T = \frac{6M_0 X_M}{\pi \rho_p d_v^3} \quad (4)$$

ここで、 M_0 は仕込みモノマー濃度[g/cm³-water]、 ρ_p はポリメタクリル酸メチルの密度1.19[g/cm³]である。

3 結果と考察

3.1 仕込み乳化剤濃度の影響

仕込み開始剤濃度、モノマー濃度をそれぞれ $I_0=1.25$ g/dm³-water、 $M_0=0.2$ g/cm³-water と一定にして仕込み乳化剤濃度 S_0 [g/dm³-water]を変化させて乳化重合を行った。Fig.1にその重合経過を示す。仕込み乳化剤濃度の増加に伴い、重合速度が増加することがわかる。さらに、すべての重合実験において重合途中で速度が加速するゲル効果がみられた。乳化剤濃度が0.2 g/dm³-water の条件下では凝集物が生成し、サンプリングが不可能になったため、重合は途中までしか行えなかった。しかし、それ以上の濃度においては重合率90%付近まで重合は安定に進行させることができた。

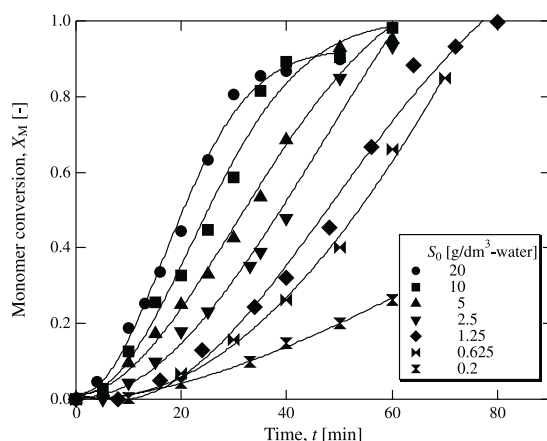


Fig.1 The effect of initial emulsifier concentration on the course of emulsion polymerization of MMA with the initiator and monomer concentrations fixed at $I_0=1.25$ g/dm³-water and $M_0=0.20$ g/cm³-water.

Fig.2に、重合経過に伴う生成ポリマー粒子数変化を示す。生成ポリマー粒子数は、重合率30%以上のところではほぼ一定の値となり、また乳化剤濃度の増加に伴って、生成ポリマー粒子数が増加していることがわかった。しかし、乳化剤濃度が0.2g/dm³-water の条件では、重合率15%付近から生成ポリマー粒子数が減少した。これは、ラテックス粒子が凝集したことが原因である。そして、それぞれの濃度において重合率

30%以上の領域の平均の値を各乳化剤濃度の生成ポリマー粒子数とした。重合速度は Fig.1の重合率30%付近の接線勾配から計算した。

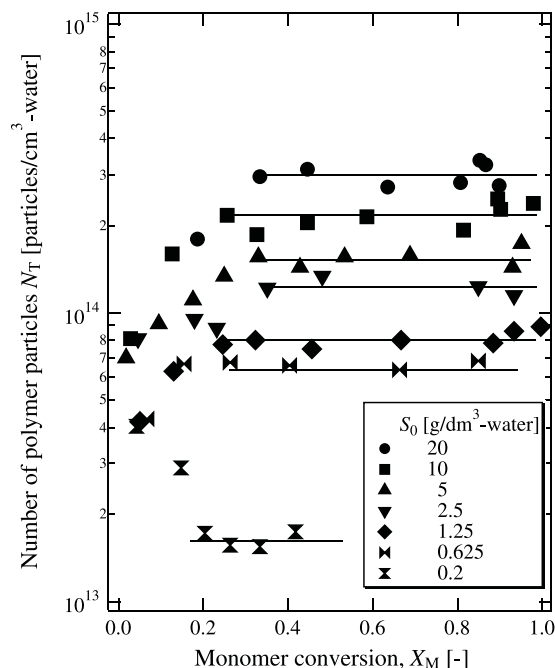


Fig. 2 The effect of the initial emulsifier concentration on the number of polymer particles produced versus monomer conversion corresponding to Fig.5-1.

Fig.3に、重合速度と生成ポリマー粒子数を仕込み乳化剤濃度に対して両対数プロットした。グラフの傾きから、重合速度は仕込み乳化剤濃度の0.27乗に比例して増加することがわかる。また、生成ポリマー粒子数は仕込み乳化剤濃度の0.43乗に比例して増加することがわかる。乳化剤として MMA-MAA コポリマーを用いたスチレンの乳化重合の場合、生成ポリマー粒子数や重合速度に及ぼす乳化剤濃度の依存性は SDS[2,3]を用いた場合と同じ結果が得られている。しかし、モノマーに MMA を用いた場合、乳化剤にラウリル硫酸ナトリウムを用いた場合の重合速度及び生成ポリマー粒子数は仕込み乳化剤濃度の約0.93乗、0.5乗にそれぞれ比例する結果[4]とは大きく異なる結果を得た。さらに、重合速度、生成ポリマー粒子数は共にラウリル硫酸ナトリウムを用いた場合の値よりも低い値となった。これは MMA ポリマー粒子と MMA-MAA コポリマーの親和性によることが示唆される。

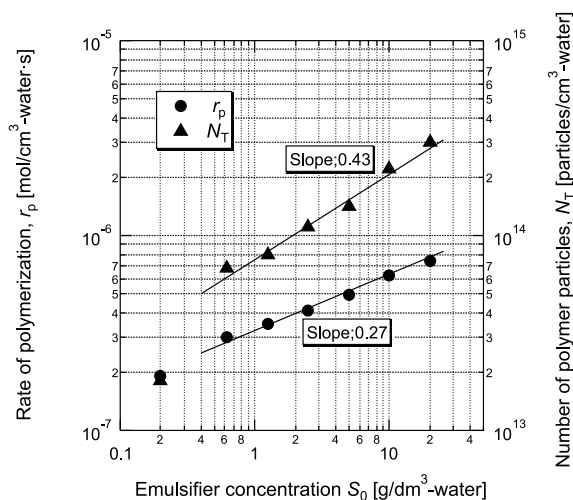


Fig.3 The dependence of the rate of polymerization and the number of polymer particles produced on the initial polymeric surfactant concentration determined by using the data obtained from Figs.5-1 and 5-2.

3.2 仕込み開始剤濃度の影響

Fig.4に仕込みモノマー濃度 $M_0=0.2$ g/cm³-water, 乳化剤濃度 $S_0=10$ g/dm³-water]と一定にして, 仕込み開始剤濃度 I_0 [g/dm³-water]を広範囲に変化させた場合の重合速度と生成ポリマー粒子数を仕込み開始剤濃度に対して両対数プロットした。これより, 重合速度は仕込み開始剤濃度の0.47乗に比例して増加することがわかった。また, 生成ポリマー粒子数は仕込み開始剤濃度の0.57乗に比例して増加することがわかった。この関係は乳化剤にラウリル硫酸ナトリウムを用いた場合の重合速度及び生成ポリマー粒子数は仕込み開始剤濃度の約0.38乗, 0.27乗にそれぞれ比例する[4]というものとは異なった結果となった。また, 乳化剤として MMA-MAA コポリマーを用いたスチレンの乳化重合の場合, 生成ポリマー粒子数や重合速度に及ぼす開始剤濃度の依存性は SDS を用いた場合[2,3]と同じ結果が得られている。乳化剤として MMA-MAA コポリマーを用いた MMA の乳化重合の場合, スチレンの場合と異なる結果を示した。

3.3 仕込みモノマー濃度の影響

Fig.5に仕込み開始剤濃度 $I_0=1.25$ g/dm³-water, 乳化剤濃度 $S_0=10$ g/dm³-water と一定にして, 仕込みモノマー濃度 M_0 [g/cm³-water]を変化させた場合の重合速度と生成ポリマー粒子数を仕込み乳化剤濃度に対してプロットしたものを示す。このように, この系における重合速度及び生成ポリマー粒子

数共に仕込みモノマー濃度に依存しないという結果が得られた。これは, SDS の結果[4]である重合速度は仕込みモノマー濃度に依存せず, 生成ポリマー粒子数は仕込みモノマー濃度の約0.15乗に比例するというものとやや近い結果となった。

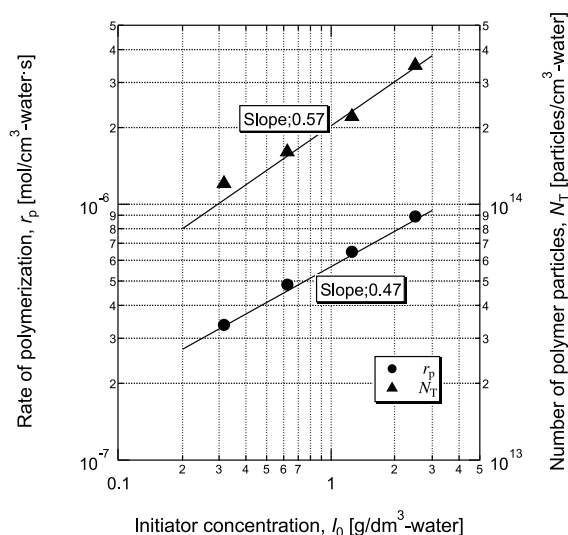


Fig.4 The dependence of the rate of polymerization and the number of polymer particles produced on the initial initiator concentrations fixed at $S_0=10$ g/dm³-water and $M_0=0.20$ g/cm³-water.

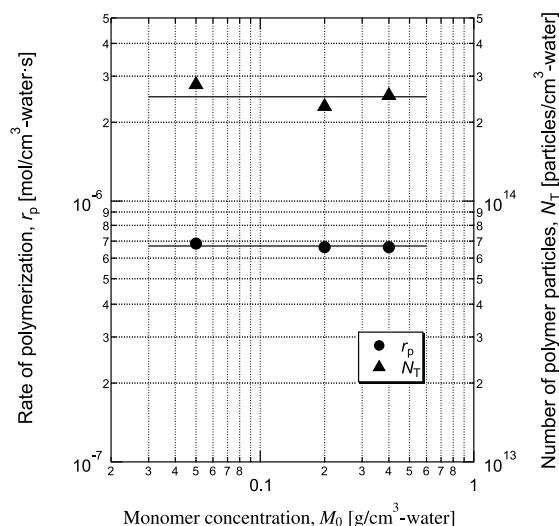


Fig.5 The dependence of the rate of polymerization and the number of polymer particles produced on the initial monomer concentration (The conditions are $S_0=10$ g/dm³-water, $I_0=0.20$ g/cm³-water and 50°C).

3.4 ポリマー粒子内平均ラジカル数

立体安定効果と静電安定効果の両方を兼ね備えた高分子電解質を乳化剤として乳化重合に用いた場合、ポリマー粒子内の平均ラジカル数が減少するため、重合速度が低下するとの報告が行われている[5-8]。ポリマー粒子表面に吸着した高分子乳化剤がヘアー状の層を形成することによって、ポリマー粒子がラジカルを捕獲する際の拡散バリアになってしまい、ポリマー粒子内平均ラジカル数が変化するためである。それゆえに、乳化剤に高分子電解質を使用している本研究系において同じ現象が観察されるかどうかの確認を行った。ポリマー粒子内平均ラジカル数 \bar{n} は、次に示す重合速度式と実験データから計算することができる。

$$r_p = \left(\frac{M_0}{M_m} \right) \frac{dX_M}{dt} = \frac{k_p [M]_p \bar{n} N_T}{N_A} \quad (5)$$

ここで、 r_p は重合速度[mol/cm³-water·s]、 k_p は成長速度定数、 $[M]_p$ はポリマー粒子内モノマー濃度[mol/dm³-particle]、 M_0 は水1cm³あたりに仕込んだモノマー量、 M_m はモノマーの分子量、 N_A はアボガドロ数である。Fig. 3,4,5を式(5)に適用することによって、計算された \bar{n} の値を相当するパラメーター α_w の値に対してプロットしたグラフが Fig.6の●である。一方、SDS を乳化剤として、開始剤に KPS を用いた MMA の乳化重合において得られた \bar{n} の値[4]を破線で示した。さらに、Fig. 6に示した実線は \bar{n} 対 α_w の関係の理論値であり、以下の半理論式を用いて計算した[9]。

$$\bar{n} = \frac{1}{2} \left\{ \left[\left(\alpha_w + \frac{\alpha_w}{m} \right)^2 + 2 \left(\alpha_w + \frac{\alpha_w}{m} \right) \right]^{1/2} - \left(\alpha_w + \frac{\alpha_w}{m} \right) \right\} + \left(\frac{1}{4} + \frac{\alpha_w}{2} \right)^{1/2} - \frac{1}{2} \quad (6)$$

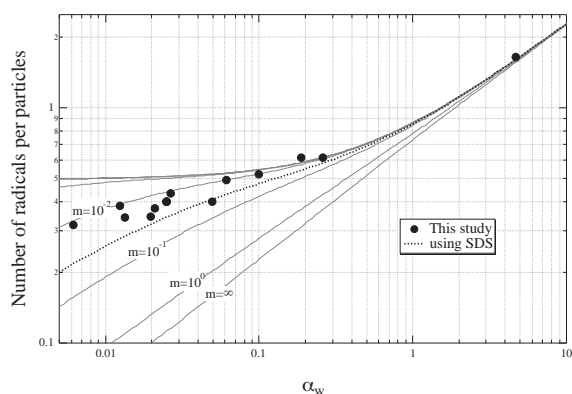


Fig.6 Comparison of the values of \bar{n} observed in the systems with the polymeric emulsifier and using SDS.

ここで、無次元数のパラメーターである α_w と m はそれぞれ以下の式で表される。

$$\alpha_w = (r_i v_p / k_p N_T) \quad (7)$$

$$m = (k_f v_p / k_p) \quad (8)$$

ここで、 r_i は水相内でのラジカルの発生速度、 v_p はモノマーで膨潤したポリマー粒子の体積、 k_p はポリマー粒子内でのラジカル停止反応速度定数、 k_f はポリマー粒子からのラジカルの脱出速度係数である。ポリマー粒子からのラジカルの脱出速度係数 k_f は近似的に以下の式によって求められる[9]。

$$k_f = \frac{12 D_w \delta C_m}{m_d d_p^2} \quad (9)$$

ここで D_w は水相中でのモノマーラジカルの拡散係数、 m_d はポリマー粒子と水相間のモノマーラジカルの分配係数、 d_p はポリマー粒子の平均直径、 C_m はモノマーへの連鎖移動定数、そして δ はポリマー粒子から水相へのモノマーラジカルの脱出の水相側と総括拡散抵抗の比である。この計算に用いた全て定数を Table1に示す[4]。

Table1 The values of numerical constant at 50°C used.

Constants	Value	Unit
k_{df}	6.9×10^{-7}	[-/s]
k_{ip}	8.0×10^{-15}	[cm ³ /s]
k_p	650	[dm ³ /mol·s]
C_m	1.8×10^{-5}	[-]
D_w	1.7×10^{-5}	[cm ² /s]
δ	0.02	[-]
m_d	49	[-]

高分子乳化剤を用いた本研究における \bar{n} の実験値は SDS を乳化剤として用いた MMA の乳化重合において得られた \bar{n} の値よりも高い値を示すことが確認できた。この比較から、ポリマー粒子表面に吸着した MMA-MAA 系高分子乳化剤が形成するヘアー状の拡散バリアは SDS のような従来の静電的な乳化剤によって形成された拡散バリアよりも大きく、ラジカルの浸入抵抗が大きいことが示唆される。ポリマー粒子内へのラジカル浸入速度が低下することから、ラジカル停止反応速度が低下し、ポリマー粒子内平均ラジカル数が大き

くなる。その結果、生成ポリマー粒子数や重合速度への各種操作変数の依存性が異なることになることが示唆される。

4 結言

高分子乳化剤として MMA-MAA コポリマーを用いたメタクリル酸メチルの乳化重合における重合速度は、仕込み乳化剤濃度の0.27乗、仕込み開始剤濃度の0.47乗に比例し、仕込みモノマー濃度には依存しない。また、生成ポリマー粒子数は仕込み乳化剤濃度の0.43乗、仕込み開始剤濃度の0.57乗に比例し、仕込みモノマー濃度には依存しないことがわかった。

$$r_p \propto S_0^{0.27} \cdot I_0^{0.47} \cdot M_0^{0.0} \quad (5)$$

$$N_T \propto S_0^{0.43} \cdot I_0^{0.57} \cdot M_0^{0.0} \quad (6)$$

これらの結果は、低分子量の乳化剤である SDS を用いた場合とは大きく依存性が異なることがわかった。また、MMA-MAA 系高分子乳化剤を用いたスチレンの乳化重合の場合は、ドデシル硫酸ナトリウムを用いた場合と重合速度及び生成ポリマー粒子数への依存性が同じであるという結果とは大きく異なる結果になった。ポリマー粒子内平均ラジカル数の考察により、MMA-MAA コポリマーは拡散バリアが大きく、水相からのラジカルへの浸入に影響を与えることが原因と考えられる。

文献

- [1] W.V.Smith, and R.H.Ewart, J. Chem. phys., 16, 592(1948)
- [2] S.KATO, K.Suzuki, M.Nomura, e-polymers, 33(2005)
- [3] M.Harada, M.Nomura, H.Kojima, W.Eguchi, and S.Nagata, J. Appl. polym. Sci., 16, 811(1972)
- [4] M. Nomura, K.Fujita, Polym. Rec. Eng., 2, 317(1994)
- [5] Coen EM, Lyons RA, and Gilbert RG, Macromolecules 1996, 29, 5128.
- [6] Cheong I.W. and Kim J.H. Coll Polym Sci 1997, 275, 736.
- [7] Vorwerk L, Gilbert RG Macromolecules 2000, 33, 6693.
- [8] D.Y.Lee, J.H.Kim and T.I.Min, Colloid and Surfaces, A : Physicochem. and Eng. Asp. 1999, 153, 89.
- [9] M.Nomura and M.Harada, J. Appl. Polym. Sci. 1981, 26, 17.